

ラマン散乱を用いて SiC の物性をどのように評価するか

その1 SiC 積層構造をどのようにして決めるか

中島信一 大阪大学 名誉教授

三谷武志 産業技術総合研究所

1 はじめに

近年 SiC 材料の評価解析にラマン散乱分光法が広く利用されるようになってきましたが、まだどのようにして SiC の特性を調べるのか、その解析方法について十分な理解が得られてはいません。この「ホット&クールな技術」ではラマン散乱分光技術の特徴について述べ、SiC の基板、エピ膜、表面加工層などに対してどのような評価ができるかを説明し、実際に評価解析の実例を紹介し、先ずラマン散乱分光法の特徴と利点について簡単に述べます。

1.1 ラマン散乱分光の特徴とその応用

ラマン分光法はレーザー光を探針とした評価法ですから、非接触、非破壊で測定ができ、かつ試料形状に関して厳しい制限がありません。試料へのレーザー光照射には顕微鏡の対物レンズが通常用いられています。従って試料上でレーザービーム径はミクロン、サブミクロンまで絞り込めるので、局所領域の物性評価が可能になります。Deep Ultra Violet (DUV) 光を励起光源とする極紫外ラマン分光測定では、SiC に対する DUV 光の侵入長が 100nm 程度と浅いため、SiC のナスケールの表面層の探索ができるという特長があります。

最近ラマン信号検知に CCD 検出器が開発され、微弱ラマン信号の検出が容易に行われるようになりました。さらに 2 次元 CCD 検出器を用いればラマンイメージングが可能になり、ラマン画像が短時間で得られるようになりました。さらに低波数域のラマン測定が可能な光学フィルター類が開発され、このフィルターとシングルの分光器を組み合わせた簡単なシステムでもラマン測定が可能になってきたので、ラマン分光測定に従事する人の数は飛躍的に増加しています。ラマン散乱分光によって様々な SiC の物性評価が可能ですが、本稿ではラマンスペクトルの解析による SiC ポリタイプの構造同定について話をしようと思います。

1.2 SiC ポリタイプの構造同定と異種ポリタイプの判定

よく知られているように SiC は多くのポリタイプ(多形)を持っており結晶成長の過程で異種多形の発生がしばしば起こります。今までにその積層構造が分かっているものだけで数百種類あると言われていています。SiC ポリタイプはまさに天然超格子と言えます。バルク結晶成長の際にも部分的に異種ポリタイプが発生し、それがインゴットの中に内包される場合も起こります。このように局所的に発生したポリタイプの存在を短時間で検知し、そのマイクロ構造を判定する方法として、ラマン散乱が強力な測定法になっています[1-4]。またバルク結晶、エピ膜の成長中にできた結晶欠陥、積層欠陥も検出できます。

1.2.1 ポリタイプによってスペクトルはどう変化するか

バルク結晶成長やエピ成長などにおいて、局所的に発生したポリタイプの存在を容易に検知し、そのマイクロ構造を判定する方法として XRD や電子顕微鏡が用いられてきましたが、これらの方法と並んでラマン測定法が非常に強力な手法であると私達は考えています(自画自賛ではありません)。では測定したラマンスペクトルから、どのようにしてポリタイプの積層構造を決めたら良いのでしょうか? 判定法について説明する前にまず SiC ポリタイプのラマンスペクトルの特徴を説明しましょう。

図1に SiC の代表的なポリタイプ、3C-, 4H-, 6H-, 15R- SiC のラマンスペクトルを示します。SiC の内で基本的なポリタイプ 3C-SiC は単位胞に 2 個の原子を含みラマン活性なモードは TO と LO モードの 2 本だけが観測されます。さらに高次のポリタイプになると図1に示すように観測されるラマンバンドの数は 3C の場合より多くなります。このことを図 2 の分散曲線を使って説明しましょう。図 2 では SiC の c 軸に沿って伝搬するフォノンの振動数が還元波数ベクトル q/q_B の関数として模式的に描かれています。q は波数ベクトルで、 q_B はブリュアンゾーン端の波数ベクトルです。例えば、6H-SiC の c 軸に沿った単位胞の大きさは 3C-SiC のそれより 6 倍大きくなっているため、6H のブリュアンゾーンの大きさは 3C のブリュアンゾーン π/c の $1/6$ の大きさになり、従って分散曲線は $\pi/6c$ のミニゾーンに折り返された曲線になります。この折り返しによって図に示すように点、 $\pi/3c$ 、 $2\pi/3c$ における分散曲線は $q=0$ (Γ 点)に移ります。この折り返しによって Γ 点のモードになったものを折り返しモードと言いますが、このモードは高次のポリタイプに対してラマン活性になるので、ラマンスペクトル測定で観測されるようになります。

1.2.2 簡便なポリタイプ判定法の手順

測定ラマンスペクトルから折り返しモードの振動数を読み取ります。3C-SiC のフォノン分散曲線 [3]を使って、これらの振動数が $x=q/q_B$ のどの点に対応しているのかを決めます。この還元波数ベクトル x の値から、今調べているポリタイプの周期を求め、既知のポリタイプと比較し、可能なポリタイプを選択します。

最大ラマン強度を持つ折り返しモードの還元波数ベクトル($x=q/q_B$)の大きさがポリタイプの hexagonality に等しくなるという経験則が、中島ら[5]によって多くのポリタイプに対し見いだされています。その結果を表 1 にまとめてあります。また図 3 に示すように E 型の TO フォノンモードと A 型のモードの振動数差 $\Delta\omega = \omega(E) - \omega(A)$ は各ポリタイプの hexagonality に比例して変化することが知られています。これらのことを利用すれば測定スペクトルから最大強度を持つ折り返しモードの還元波数ベクトル ($x=q/q_B$) が分かるので、SiC のポリタイプ構造が手軽に推定できることとなります。もし高次の未知ポリタイプが存在している場合には文献[1,2,7]内のラマン強度の理論式 を用いて種々のポリタイプ構造について計算し、測定スペクトルに適合する積層構造を選び出すと良いでしょう。

1.2.3 積層構造が決定できた SiC ポリタイプの例

これまでに述べたラマン解析法は、フランスから入手した長周期ポリタイプ結晶に適用して、中島らは 132R ポリタイプであることを確かめ、さらにその積層構造を同定することに成功しています[6]。解析では 132R の中で存在可能性の高いポリタイプ構造のモデルを選び出し、それらの候補試料についてラマン強度プロファイルを計算し、これと測定スペクトルを比較することで、最も整合性の高いモデルを選びました。このラマン強度計算の結果、選ばれた積層構造が $[(33)_3(32)_2(33)_22]_3$ でした。このラマン解析の結果は Gauthier らによる高速反射電子線回折 (pseudo-RHEED) 解析の結果と見事に一致しました[6]。加えて、私達は最近 10H-SiC ポリタイプの積層構造を決めることにも成功しました。このポリタイプはこれまで積層構造が Zhdanov notation で 55, 82 または 3322 のどれかであろうと考えられていましたが、私達の解析から積層構造が 3322 であることが確かめられました[7]。図 4 に 82 と 55 および 3322 構造に対する計算ラマンスペクトルと測定スペクトルの比較した結果を示します。この図から分かるように 3322 構造に対する計算スペクトルが実験スペクトルに良く一致しています。

文献

- [1] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura, and A. Mitsuishi, Phys. Rev. B33, 5721 (1986).
- [2] S. Nakashima and K. Tahara, Phys. Rev. B 40, 6339 (1989).
- [3] S. Nakashima and H. Harima, phys. stat. sol. (a) 162, 39 (1997).
- [4] S. Nakashima, H. Harima, T. Tomita, and T. Suemoto, Phys. Rev. B 62, 16605 (2000).
- [5] S. Nakashima and M. Hangyo, Solid State Commun. 80, 21, (1991).
- [6] S. Nakashima, K. Kisoda, and J.-P. Gauthier, J. Appl. Phys. 75, 5354 (1994).
- [7] S. Nakashima, T. Tomita, N. Kuwahara, T. Mitani, M. Tomobe, S. Nishizawa, and H. Okumura, J. Appl. Phys. 114, 193510 (2013).

図1 代表的なSiCポリタイプのリマンスペクトル(514.5nm励起光を用い、{0001}面の後方散乱配置で測定)

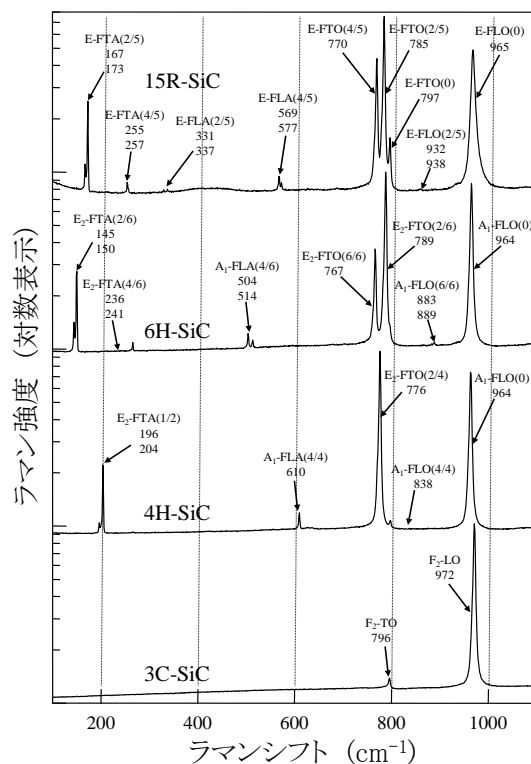


図2 3C、2Hと4H-SiCに対するフォノン分散曲線とブリュアンゾーンの折り返し (LO:縦波光学モード、TO:横波光学モード、LA:縦波音響モード、TA:横波音響モード)

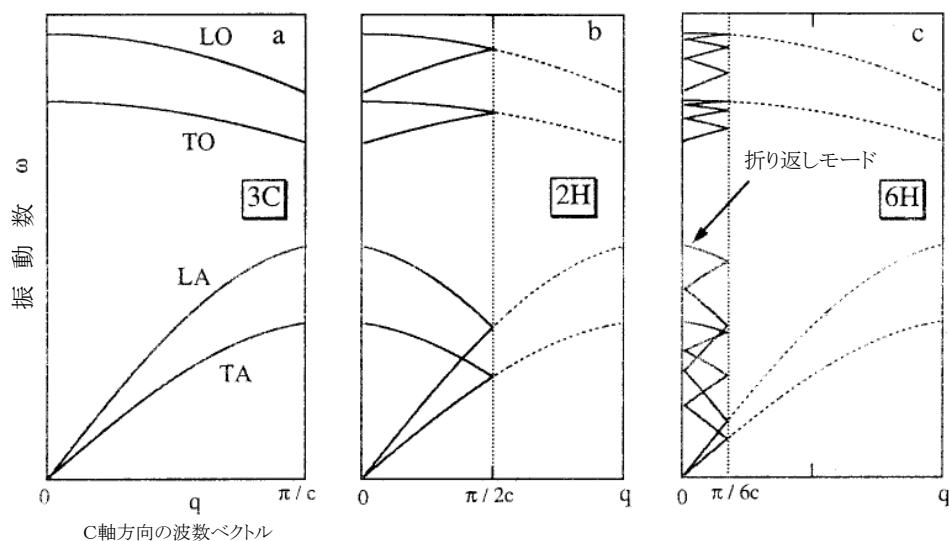


図3 E(TO)モードとA1(TO)モードの振動数差 $\Delta\omega = \omega(E) - \omega(A)$ をhexagonalityに対してプロットした。

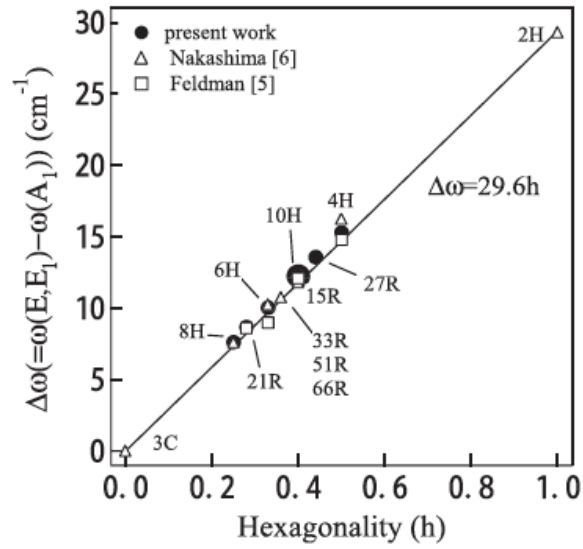


図4 異なる積層配置を持つ10H-SiCのラマンスペクトル分布

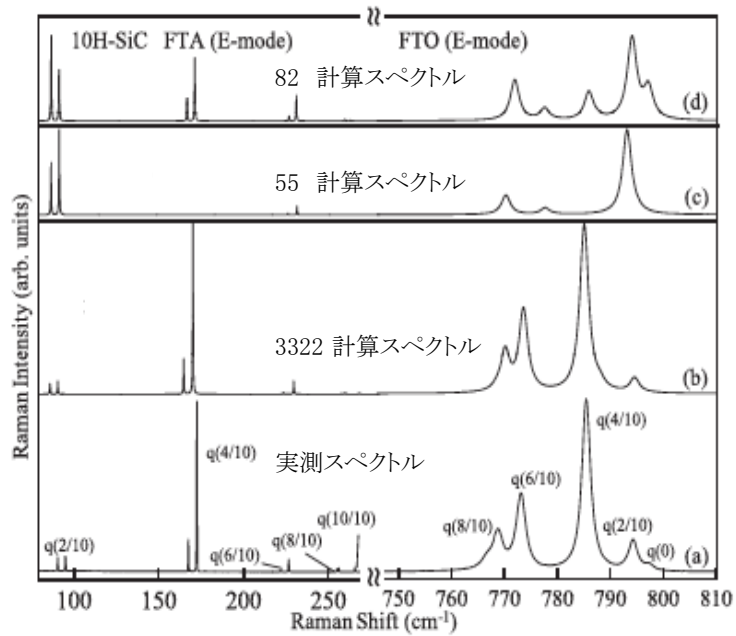


表1 SiC ポリタイプの hexagonality と最大ラマン強度を与える折り返しモードの還元波数(q/q_B)

Polytype	ABC notation	Zhdanov Notation	hexagonality	$x=q/q_B$ for I_{\max}
3C	ABC	∞	0	0
2H	AB	11	1	1
4H	ABAC	22	0.5	$2/4=0.5$
15R	ABACBCACBABCACB	$(32)_3$	0.4	$2/5=0.4$
6H	ABCACB	33	0.33	$2/6=0.33$
21R	ABCACBAC	$(34)_3$	0.28	$2/7=0.28$
8H	ABACBABC	44	0.25	$2/8=0.25$
10H	ABCACBCACB	3322	0.4	$4/10=0.4$